Opis procesu wytwwarzania uwodnionego tlenku żelazowego /w odniesieniu do próby ok. 1 m^3 r-ru/.

1. Wytrącanie $Fe/OH/_2$ – a następnie utlenianie.

1.1. Roztwór $FeSO_4$ $7H_2O$ o stężeniu ok. 25 g/dm^3
pH < 4 temp. 15 – 20°C.

1.2. Roztwór NH_4OH o stężeniu ~ 5 % /1:3/, temp. 15 – 20°C
/możliwe również zobojętnienie gazowym amoniakiem/

1.3. Reaktor 1,5 – 2 m^3 wyposażony w:

1.3.1. Mieszadło śmigłowe /turbinowe/ – obroty > 5 obr./sek.

1.3.2. Barboter /umieszczony poniżej mieszadła/ typu wwieloobrotowego – umożliwiający doprowadzenie powietrza w ilości 1 dm^3/dm^3 /roztworu/ sekundę.

1.3.3. Chłodnicę /rurową/ roztworu dla utrzymywania temperatury procesu 1 w zakresie 20 – 25°C.

1.4. Do reaktora wprowadzamy 1 m^3 roztworu $FeSO_4$ /wg pkt. 1.1./ włączamy mieszadło oraz dozujemy /powoli/ dopływ wody amoniakalnej – /wprowadzamy ~50 dm^3 wody amoniakalnej 1:3/, kontrolując pH i temperaturę. Doprowadzamy pH /pulpy/ do ok. 8,0 /wg pH-metru, kontrolować również pH przy użyciu papierków ~~wskaźnikowych~~ wąskozakresowych pH < 8,3/ tak aby temperatura nie przekroczyła 25°C. Po zakończeniu dozowania amoniaku mieszadło pracuje dalej przez 0,5 godziny, po czym sprawdzamy pH i temperaturę.

1.5. Utlenianie pulpy – włączamy dopływ powietrza – kontrolujemy periodycznie pH i temperaturę /regulujemy chłodzenie tak by+ 20 – 25°C/ aż do zmiany barwy na żółto-pomarańczową i pH do < 6. /Długotrwałość procesu utleniania zależy od ilości doprowadzanego powietrza/ – na ogół czas w granicach 2 – 3 godz. Pod koniec etapu utleniania pobieramy próbkę pulpy – oznaczamy Fe_2O_3 w osadzie i ww przesączu.

2. Filtracja i przemywanie osadu uwodnionego tlenku żelazowego.

2.1. Filtrujemy pulpy z p. 1.5 na nuczy filtracyjnej – powierzchnia 0,5 dm^3 pulpy na 1 dm^2 powierzchni nuczy / możliwa również filtracja na innych typach filtrów/.

2.2. Placek filtracyjny z 2.1 wprowadzamy do 0,5 m^3 wody bidestylowanej ogrzanej do temp. ok. 70°C, w której rozpuszczono uprzednio 50g Na_2CO_3. Wykonujemy repulpację - przy silnym mieszaniu w okresie 60 minut i pozostawiamy do odstania na 60 minut utrzymując temperaturę cieczy powyżej 50°C. Górną część roztworu dekantujemy - w przypadku zmętnienia roztworu dodajemy roztworu Separanu - a następnie osad filtrujemy na nuczy filtracyjnej /1 dm^3/1 dm^2 powierzchni/.

2.3. Ponownie wykonujemy operację repulpacji jak w p. 2.2.

2.4. Ponownie wykonujemy operację repulpacji jak w p. 2.2. ale bez dodatku Na_2CO_3".

2.5. Odfiltrowany osad suszymy wwtemperaturze większej niż 105°C /przez 20 godzin/.

2.6. Wysuszony osad rozdrabniamy w młynku udarowym /ważymy i pakujemy/.

2.7. Wykonujemy analizę na zawartość SO_4 oraz chlorków.

dr J. Kowalczyk

Wrocław, dn. 14.08.1980

Wrocław 29.03.80

Dr inż. A. Noworyta
I-13

1. Wytrącanie $Fe/OH/_2$, przy pH = 6,5-7,3

   $FeSO_4 \times 7H_2O$ = 30-45 g/dm^3

   dodatek /stałego/ Na_2CO_3 10-15 g/dm^3

   t=20-30°C

   mieszadło śmigłowe 2-10 obr/s

   długotrwałość: 0,5-2 h

2. Utlenianie:

   powietrze 2 dm^3/dm^3 s

   t = 20-30°C

   długotrwałość 1-3 h

3. Filtracja / wirówka lub nucza filtracyjna/

4. Repulpacja z NaOH:

   stężenie NaOH 2 g/dm^3

   obj. r-ru przy repulpacji objętości pierwotnej z p. 2

   / czas repulpacji 1 h

5. Filtracja i przemywanie:

   3-krotne przemywanie / z repulpacją / aż do zaniku reakcji płomieniowej na obecność jonów Na^+

6. Suszenie: 20 h w temp. 105-115°C.

dr J. Kowalczyk

W1Fe 1/ data r-r wyjściowy

U Fe 1/ data r-r po utlenieniu

M1Fe 1/ data r-r po I myciu

M2 Fe 1/ data

S Fe 1/ data – osad po prażeniu

Wrocław 29.03.80

Dr inż. A. Noweryta

I-13

1. Wytrącanie Fe/OH/$_2$, przy pH = 6,5-7,3

$FeSO_4$ x $7H_2O$ = 30-45 g/dm^3

dodatek /stałego/ Na_2CO_3 10-15 g/dm^3

t=20-30°C

mieszadło śmigłowe 2-10 obr/s

długotrwałość: 0,5-2 h

2. Utlenianie:

powietrze 2 dm^3/dm^3 s

t = 20-30°C

długotrwałość 1-3 h

3. Filtracja / wirówka lub nucza filtracyjna/

4. Repulpacja z NaOH:

stężenie NaOH 2 g/dm^3

obj. r-ru przy repulpacji objętości pierwotnej z p. 2

/ czas repulpacji 1 h

5. Filtracja i przemywanie:

3-krotne przemywanie / z repulpacją / aż do zaniku reakcji płomieniowej na obecność jonów Na^+

6. Suszenie: 20 h w temp. 105-115°C.

dr J. Kowalczyk

Realizacja badań nad otrzymywaniem Fe_2O_3 o specjalnej czystości.

Surowce

Tlenek żelazowy otrzymuje się wieloma metodami, jednakże najczęściej jako podstawowego surowca używa się ~~[illegible]~~ uwodnionego siarczanu żelazawego. Wysokie wymagania co do czystości otrzymywanego Fe_2O_3 wymagają również stosowania surowców o wysokiej czystości. W chwili rozpoczynania badań nie dysponowano siarczanem żelazawym o czystości ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ czy też cz. ~~[illegible]~~, dlatego też Fe_2O_3 otrzymywano z produktu ~~cz.d.a.~~ technicznego.

Wymagania techniczne dla $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ wg PN-C-80261 przedstawia poniższa tabela:

Gatunek	Cz. cz.	Cz. d. a.	Cz.
Zawartość $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, min %	99	98	95
Największa ilość zanieczyszczeń %			
1) substancje nierozp. w H_2O	0,005	0,01	0,02
2) wolny kwas (H_2SO_4)	—	—	—
3) chlorki (Cl)	0,0005	0,002	0,005
4) azot ogólny (N)	—	—	—
5) miedź (Cu)	0,002	0,005	0,002
6) cynk (Zn)	0,005	0,01	0,02
7) mangan (Mn)	0,025	0,025	0,05
8) sole żelazowe (Fe^{3+})	0,005	0,005	0,03
9) arsen (As)	0,00002	0,00005	0,00005
10) metale alkaliczne i ziem alkalicznych	0,05	0,1	0,2

Jak widać dopuszczalne zanieczyszczenia w poszczególnych gatunkach różnią się znacznie, dlatego też z chwilą otrzymania powyższych gatunków $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

należy wykonać badania porównawcze dla tych samych parametrów, w celu ~~ok~~ określenia wpływu zanieczyszczeń wprowadzanych z surowcem na czystość otrzymywanego Fe_2O_3.

Aparatura

Wstępne próby otrzymywania Fe_2O_3 wykonano w zlewkach ~~z~~ 1l roztworu. Jednakże, nawet przy bardzo wysokim stężeniu żelaza w r-rze wyjściowym otrzymywano zbyt małą ilość tlenku, aby móc ~~z~~ na tej samej partii produktu prowadzić porównawcze badania nad mieleniem czy też prażeniem.

Przygotowano więc stanowisko do otrzymywania Fe_2O_3 w skali wielkolaboratoryjnej /na 20 l r-ru wyjściowego/. Przygotowana aparatura składa się z reaktora szklanego, wężownicy grzewczej podłączonej do termostatu, bełkotki oraz napędu wraz z mieszadłem. Mieszadło ma stałe obroty równe 715 obr/min.

Bełkotka podłączona jest do kompresora poprzez rotametr.

W powyższym reaktorze przeprowadza się również repulpacji tlenku żelazowego.

Najbardziej uciążliwą operacją jest filtracja otrzymanego ~~Fe_2O_3~~ pigmentu po utlenieniu żelaza Fe^{2+}, jak również każdorazowa filtracja produktu po repulpacji z wodą. Stosowano filtrację <u>przede wszystkim</u> na lejkach filtracyjnych ponieważ próby filtracji na „workach" były raczej negatywne /duże ilości żelaza przechodziły do roztworu, który trzeba

było ponownie filtrować/)

Otrzymywanie Fe_2O_3

Otrzymywanie tlenku żelazowego rozpoczęto z jedno-litrowych próbek wg parametrów podanych przez I-5. Wykonano dwie próby w temp. 20 i 28 °C.
W pierwszej próbie do utleniania stosowano powietrze w ilości 2 cm³/cm³ r-r sek, a więc zgodnie z podanymi przez I-5. Była to prawdopodobnie pomyłka, ponieważ tak duża ilość powietrza przy powiększeniu skali wymagała by wprost stosowania stacji kompresorowej. Pozatym nawet stosowanie tak dużej ilości powietrza dało dosyć niską wydajność utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+}.
Po przygotowaniu aparatury do badań wielkolaboratoryjnych ustalono plan pracy wg. parametrów podanych w tabeli Nr. 1.
Zgodnie z przyjętym planem wykonano ~~cztery~~ 12 prób ~~próby~~.
Uzyskano w nich bardzo wysoką wydajność procesu utleniania.

Wyniki dwu prób laboratoryjnych oraz pierwszych czterech prób wielkolaboratoryjnych zamieszczono w tabeli 2.
Na materiale uzyskanym w próbie 3 prowadzono badania nad wpływem temperatury i czasu prażenia na wielkość ziarna Fe_2O_3 (ziarno wpływa na barwę produktu co widać na zestawieniu uzyskanych próbek).

Próba Nr 3 stęż. = 8,37 g/l Fe^{2+} → 239,0 g Fe_2O_3

Ilość Fe_2O_3 otrzymanego – 107,162 gr. suszenie 20 h

Wykonano próby suszenia a następnie prażenia

Ubytek masy w czasie ~~suszenia~~ prażenia w 400°C

16,5 h – 1,35 %

20,0 h – 1,34 %

30,0 h – 1,25 %

42,0 h – 1,72 %

Próba Nr 4

stęż. wyjściowe – 39,28 g/l Fe^{2+} → 1122,1 g Fe_2O_3

Suszenie 20 h

Próby prażenia w 400°C do stałej wagi razem z pr. 5

Otrzymano – 203,0 – 4/1

227,260 4/2

2 x 50 g 100,0

2 x 15 g 30

5.54,26 g

Próba Nr 5

stęż. wyjściowe – 28,44 g/l → 840.80 g Fe_2O_3

Otrzymano 5/1 – 180,050 ✓

5/2 – 255,500

2 x 50 – 100,0

2 x 15 – 30,0

565,55 g

78 xoh - 48, 51, 52

79 xoh - 2, 3, 4, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 29.

80 xoh. - 1, 5, 6, 13.

Naważki 15 g [illegible]

~~4/1~~

po 20 h 400°C

4/1 – 37,7938
4/1 – 32,850
5,143

4/2 – 35,824
4/2 – 29,828
5,996

5/1 – 37,214
5/1 – 32,968
4,246

5/2 – 38,582
5/2 – 32,438
6,144

---

po 22 h 400°C

4/1 – 32,850
4/1 – 32,836
0,014

4/2 – 29,828
4/2 – 29,813
0,015

5/1 – 32,968
5/1 – 32,955
0,013

5/2 – 32,438
5/2 – 32,428
0,010

---

po 24 h 400°C

4/1 – 32,836
4/1 – 32,834
0,002

4/2 – 29,813
4/2 – 29,814
+0,001

5/1 – 32,955
5/1 – 32,953
0,002

5/2 – 32,428
5/2 – 32,428
0,000

---

dodatkowo te dwie próby

po 26 h 400°C

4/1 – 32,834
4/1 – 32,833
0,001

5/1 – 32,953
5/1 – 32,953
0,000

Naważki po [illegible] netto

po 24 h
400°C

4/1 – 117,538
4/1 – 106,432
11,106

5/1 – 107,090
5/1 – 94,928
12,182

4/2 – 111,350
4/2 – 96,653
14,297

5/2 – 104,520
5/2 – 88,197
16,323

---

po 26 h
400°C

4/1 – 106,432
4/1 – 106,426
– 0,006

5/1 – 94,928
5/1 – 94,903
– 0,025

4/2 – 96,653
4/2 – 96,623
– 0,030

5/2 – 88,197
5/2 – 88,184
– 0,013

Następny dzień

po następ. 2 h
400°C

4/1 – 106,426
4/1 – 106,451
+ 0,025

5/1 – 94,903
5/1 – 94,918
+ 0,015

4/2 – 96,623
4/2 – 96,669
+ 0,046

5/2 – 88,184
5/2 – 88,186
+ 0,002

---

po nast. 2 h
400°C

4/1 – 106,451
4/1 – 106,360
– 0,091

5/1 – 94,918
5/1 – 94,855
– 0,063

4/2 – 96,669
4/2 – 96,593
– 0,076

5/2 – 88,186
5/2 – 88,121
– 0,065

---

po 2 h
700°C

4/1 – 106,360
4/1 – 105,622
0,738

5/1 – 94,855
5/1 – 94,706
0,149

4/2 – 96,593
4/2 – 96,085
– 0,508

5/2 – 88,121
5/2 – 87,988
0,133

po 24h

200°C

4/1 - 105,622
4/1 - 105,397
−0,225

4/2 - [illegible]
4/2 - 95,084
−0,401

5/1 - 94,704
5/1 - 94,707
+0,003

5/2 - 87,998
5/2 - 88,004
+0,006

Podstawowe trudności w temacie żelazowym:

1) brak surowca żelazowego o odpowiedniej czystości – jest to surowiec importowany i można go oczyścić po co najmniej półtorarocznym okresie

2) z powodu braku aparatu do pomiaru uziarnienia produktu nie można kontrolować ściśle wpływu poszczególnych parametrów na wielkość ziarna Fe_2O_3

3) nie rozwiązano dotychczas problemu filtracji produktu utleniania i przemywania FeOOH w skali powiększonej co znacznie zwiększa czas prowadzenia jednej próby (ok. tygodnia). Skuteczne odmycie od zanieczyszczeń uzyskuje się dopiero po 10-15 repulpacjach.